

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 77/00

H05B 33/10

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01139478.1

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356356A

[22] 申请日 2001.11.27 [21] 申请号 01139478.1

[30] 优先权

[32] 2000.11.27 [33] JP [31] 359401/2000

[32] 2001.4.20 [33] JP [31] 122334/2001

[71] 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 諏访充史 三好一登 富川真佐夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 王 杰

权利要求书 4 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 正型感光性树脂前驱体组合物及使用其  
的显示装置

[57] 摘要

提供碱可显影的正型感光树脂前驱体组合物。它包括(a)在聚合物主链末端上至少具有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的聚酰胺酸酯和/或聚酰胺酸和(b)具有酚羟基的化合物及(c)酯化了的二叠氮萘醌化合物。

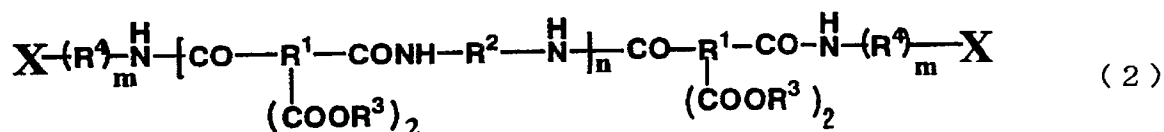
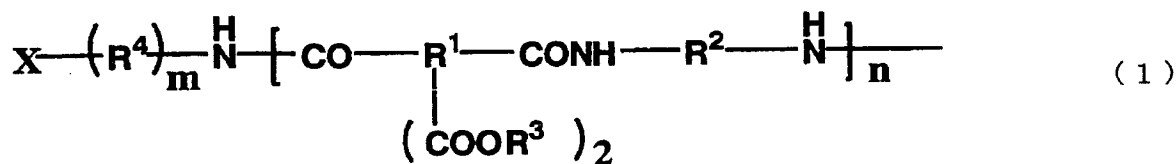
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

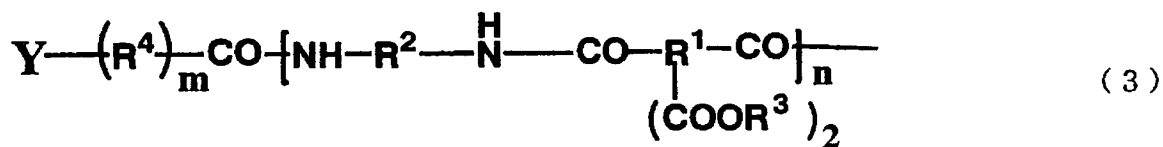
1. 一种正型感光性树脂前驱体组合物，其特征是含有(a)、(b)和(c)组分，其中(a)组分是在聚合物主链的末端上至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的聚酰胺酸酯和/或聚酰胺酸，(b)是具有酚羟基的化合物，(c)是酯化了的二叠氮醌化合物。

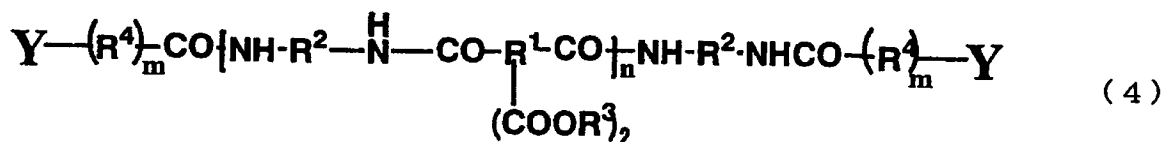
2. 权利要求1的正型感光性树脂前驱体组合物，其中，(a)组分的聚酰胺酸酯和/或聚酰胺酸是以通式(1)和/或通式(2)表示的结构单元为主要组分的。



(式中， $\text{R}^1$ 表示4价的有机基团， $\text{R}^2$ 表示2至4价的有机基团， $\text{R}^3$ 表示氢原子和/或碳原子数为1至20的有机基团， $\text{R}^4$ 表示2价的有机基团，X表示至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的2至8价的有机基团，n为10至100000的整数，m为0至10的整数。)

3. 权利要求1的正型感光性树脂前驱体组合物，其中，(a)组分的聚酰胺酸酯和/或聚酰胺酸是以用通式(3)和/或通式(4)表示的结构单元为主要组分的。





(式中,  $R^1$  表示 4 价的有机基团,  $R^2$  表示 2 至 4 价的有机基团,  $R^3$  表示氢原子和/或碳原子数为 1 至 20 的有机基团,  $R^4$  表示 2 价的有机基团,  $Y$  表示至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的 2 至 8 价的有机基团,  $n$  为 10 至 100000 的整数,  $m$  为 0 至 10 的整数。)

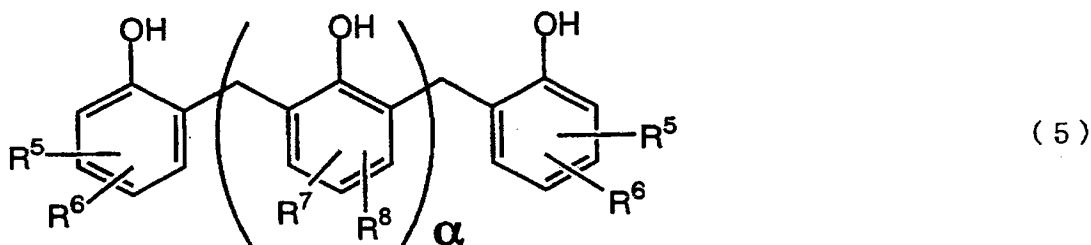
4. 权利要求 2 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, 通式(1)中的  $m$  为 0。

5. 权利要求 2 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, 通式(2)中的  $m$  为 0。

6. 权利要求 3 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, 通式(3)中的  $m$  为 0。

7. 权利要求 3 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, 通式(4)中的  $m$  为 0。

8. 权利要求 1 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, (b) 组分的具有酚羟基的化合物是用通式(5)表示的化合物。



(式中,  $R^5$  至  $R^8$  表示氢原子、羟基、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团,  $\alpha$  为 0 至 5 的整数。)

9. 权利要求 1 的正型感光性树脂前驱体组合物, 其中, (b) 组分的具有酚羟基的化合物是含有用通式 (6) 所表示的有机基团的热交联性化合物。



(式中,  $R^9$  表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团或  $R^{10}\text{CO}$  基团,  $R^{10}$  表示碳原子数为 1~20 的烷基。)

10. 权利要求 9 的正型感光树脂前驱体组合物, 其特征在于, 含有通式 (6) 表示的有机基团的热交联性化合物是用通式 (7) 表示的化合物。



(式中,  $R^9$  表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团或  $R^{10}\text{CO}$  基团,  $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团或  $R^{13'}\text{COO}$  基团,  $R^{13'}$  表示碳原子数为 1~20 的烷基。)

11. 一种显示装置, 包括在基板上形成的第一电极, 使第一电极部分露出的、在第一电极上形成的绝缘层和与第一电极相向设置的第二电极, 所述绝缘层由权利要求 1 的正型感光性树脂前驱体组合物构成。

12. 权利要求 11 的显示装置, 其中, 形成的前述绝缘层覆盖了第一电极的边缘部分。

13. 权利要求 11 的显示装置, 其中, 前述绝缘层的断面, 在绝缘层使第一电极露出的边界部分上, 呈顺锥形。

14. 权利要求 11 的显示装置，该显示装置由有机电致发光元件构成，所述有机电致发光元件包括在基板上形成的第一电极、含有发光层的薄膜层和第二电极，所述发光层是在第一电极上形成的，至少由有机化合物组成，所述第二电极是在薄膜层上形成的。

# 正型感光性树脂前驱体组合物

及使用其的显示装置

## 发明背景

本发明涉及适用于半导体元件的表面保护膜及层间绝缘膜、有机场致发光元件的绝缘层等的、用紫外光曝光的部分溶解于碱水溶液的

正型感光性聚酰亚胺前驱体组合物。

作为曝光的部分通过碱显影溶解的正型耐热性树脂前驱体的组合物，已知的有：在聚酰亚胺中添加二叠氮基醌的组合物、在具有羧基

的可溶性聚酰亚胺中添加二叠氮基醌的组合物、在具有羧基的聚酰亚

中添加二叠氮基醌的组合物等。

但是，在一般的聚酰亚胺中添加二叠氮基醌的组合物，由于聚酰

亚胺中的羧基溶解性大，所以通过二叠氮基醌对碱的阻溶作用，几乎得不到理想的图案，这是一个问题。因此，为了调节聚酰亚胺的碱溶

性，开发了用酯基保护聚酰亚胺上羧基的聚酰亚胺的衍生物。

可是，在该聚酰亚胺衍生物中添加二叠氮基醌的组合物，由于二

叠氮基醌对碱的阻溶作用变得非常大，虽然几乎所有情况下均可得到理想的图案，但是会导致短时间内不能显影(以下称低感光度)及不

能分辨微细图案(以下称低解像力)等问题。

## 发明要点

即本发明是一种正型感光性树脂前驱体组合物，其特征是含有(a)

和(b)和(c)组分，(a)组分是在聚合物主链的末端上含有从羧基、酚羟基、碳酸基、硫酸基、硫酸基中选择的至少一个基团的聚酰亚胺酯和/或聚酰亚胺，(b)组分是含酚羟基的化合物，(c)组分是酯化了二叠氮基醌

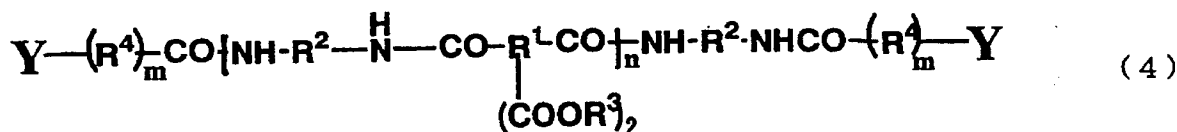
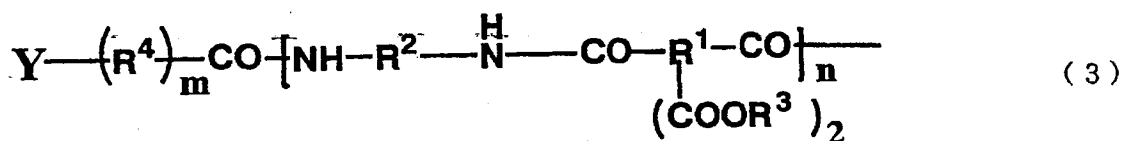
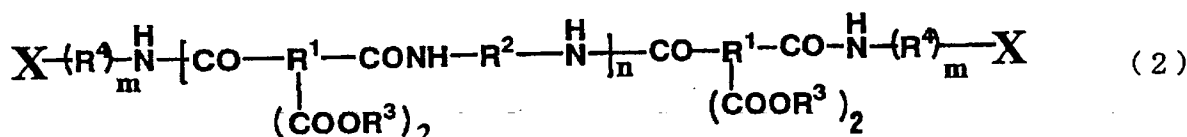
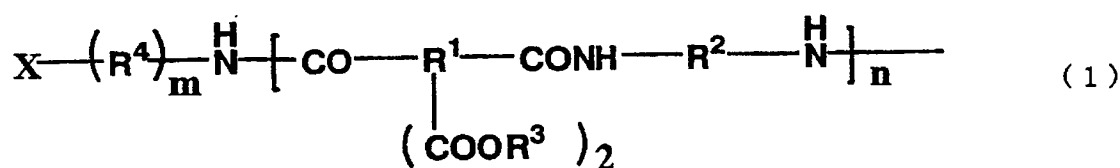
(quinone diazide)化合物。

## 理想的实施方案

本发明发现了如下的现象，并完成了本发明。即在使用具有碱溶

性基团的末端封闭剂合成的聚酰亚胺前驱体中，通过添加具有酚羟基的化合物和二叠氮萘醌化合物得到的树脂组合物，由于曝光前几乎不溶于碱性显影液中，而一旦曝光则容易溶于碱性显影液中，因此，由显影导致的膜减薄很少，且短时间内可显影（以下称高感光度），还可分辨精细图像（以下称为高解像力）。

本发明中的聚酰胺酸酯，通过加热或用适当的催化剂，可制得具有酰亚胺环结构的聚合物。由于形成了酰亚胺环的结构，所以大大提高了耐热性、耐溶剂性。



（式中， $\text{R}^1$ 为4价的有机基团， $\text{R}^2$ 为2至4价的有机基团， $\text{R}^3$ 为氢原子和/或碳原子为1至20的有机基团， $\text{R}^4$ 为2价的有机基团， $\text{X}$ 为至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的2至8价的有机基团。 $\text{Y}$ 为至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的2至8价的有机基团。 $n$ 为10至100000的整数， $m$ 为0至10的整数。）

上述通式(1)、通式(2)、通式(3)及通式(4)中的 $\text{R}^1$ 表示羧酸二酐

的结构组分，该羧酸二酐是含有芳香环或脂肪环的 4 价有机基团，其中，以碳原子数为 5~40 的有机基团为佳。

作为羧酸二酐化合物可列举如：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧苯基)砜二酐、双(3,4-二羧苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐和丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐等。其中，以 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧苯基)砜二酐、双(3,4-二羧苯基)醚二酐、2,2-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐为好。它们可以单独使用，也可将 2 种以上组合使用。

上述通式(1)、通式(2)、通式(3)、通式(4)中的  $R^2$  表示二胺的结构组分，作为这些二胺，表示含有芳香环或脂肪环的 2~4 价的有机基团，其中，以碳原子数为 5~40 的有机基团为佳。

作为二胺的具体例子可列举如下：3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基磺胺二甲基异噻啉(スルヒド)、4,4'-二氨基二苯基磺胺二甲基异噻啉、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、联苯胺、m-苯二胺、p-苯二胺、1,5-



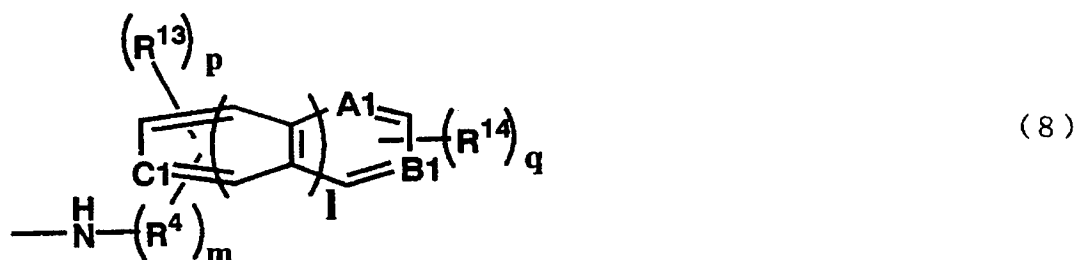
萘二胺、2,6-萘二胺、双(4-氨基苯氧基苯基)砒、双(3-氨基苯氧基苯基)砒、双(4-氨基苯氧基)联苯、双{4-(4-氨基苯氧基)苯}醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、或它们的芳香环上用烷基、卤原子取代的化合物、脂肪族的环己二胺、甲撑双环己基胺等。

其中，以 3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯砒、4,4'-二氨基二苯砒、3,4'-二氨基二苯基磺胺二甲基异噻啉、4,4'-二氨基二苯基磺胺二甲基异噻啉、*m*-苯二胺、*p*-苯二胺、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯等为佳。特别理想的是，3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯砒、4,4'-二氨基二苯砒、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯。它们可单独使用或 2 种以上组合使用。

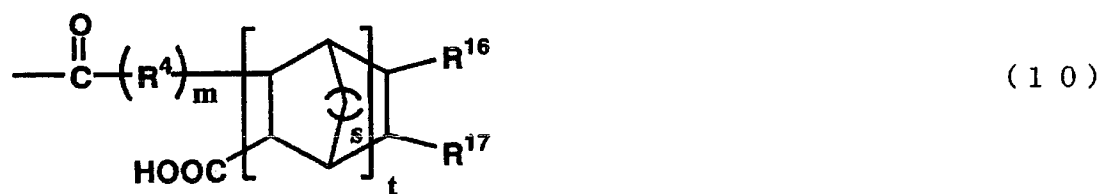
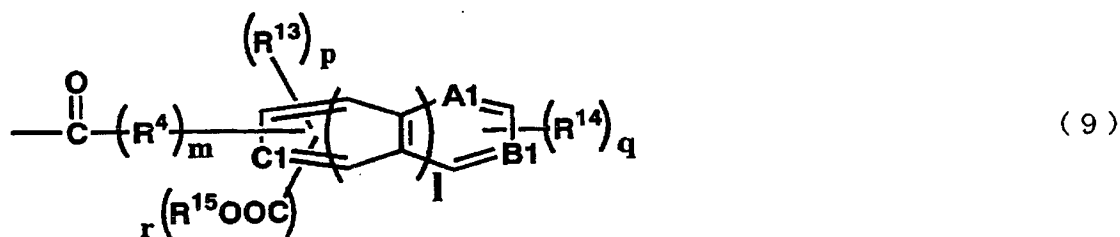
通式(1)、通式(2)、通式(3)、通式(4)中的  $R^3$  表示氢原子和/或碳原子数为 1~20 的有机基团。从制得的正型感光性树脂前驱体溶液的稳定性考虑， $R^3$  是有机基团为好，但是，如果从碱水溶液的溶解性考虑的话，以氢为好。本发明中，可使氢原子和烷基混合存在。通过控制  $R^3$  中的氢和有机基团的量，可使对碱水溶液的溶解速度发生变化，故由此可制得具有适当溶解速度的正型感光性树脂前驱体组合物。理想的范围是  $R^3$  中含有 10%~90% 的氢原子。另外，如果  $R^3$  中的碳原子数超过 20 的话，则对碱水溶液就变得不溶解。由上所述，更优选  $R^3$  中至少含有一个以上碳原子数为 1~16 的烃基，其它是氢原子。

通式(1)、通式(2)的结构组分  $-NH-(R^4)_n-X$  是以下述通式(8)表示的物质为好，它们是来自末端封闭剂一元伯胺的组分。X 是以至少含有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的 2 价至 8 价的有机基团为好，最好是至少含有一个从羧基、酚羟基、硫醇基中选

择的基团的 2 价至 8 价的有机基团。



另外，通式(3)、通式(4)的结构组分 $-CO-(R^4)_m-Y$ 以用通式(9)、通式(10)表示的结构组分为好。它们是来自于选自末端封闭剂酸酐、一元羧酸、一元酰氯、单活性酯化合物的化合物的组分。Y 是以至少具有一个从羧基、酚羟基、磺酸基、硫醇基中选择的基团的 2 至 8 价的有机基团为好，更理想的是至少具有一个从羧基、酚羟基、硫醇基中选择的基团的 2 至 8 价的有机基团。另外，通式(3)、通式(4)结构中的 Y 既可以是只用通式(9)所表示的末端封闭基团，也可以是只用通式(10)所表示的末端封闭基团，还可以是通式(9)、通式(10)两者都包含的基团。



通式(8)、通式(9)、通式(10)中， $R^4$ 表示从 $-CR^{18}R^{19}-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2SO_2-$ 中选择的 2 价基团， $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 表示从氢原子、羟基、碳原子由 1 至 10 的烃基中选择的 1 价基团。 $R^{15}$ 表示从氢原子、碳原子数由 1 至 10 的烃基中选择的 1 价基团。其中，以氢原子、碳原子数由 1 至 4 的烃基为好，特别理想的是氢原子、甲基、叔丁基。 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 表示从氢原

子、碳原子数由 1 至 4 的烃基中选择的 1 价基团或者表示  $R^{16}$  和  $R^{17}$  直接连接的环结构(例如: 萘酰亚胺环等)。另外,  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  表示从氢原子、羟基、羧基、磺酸基、硫醇基、碳原子由 1 至 10 的烃基中选择的基团, 且至少有一个表示羟基、羧基、磺酸基、硫醇基。A1、B1、C1 是碳原子或氮原子, 各自既可相同也可不同。m 为 0 至 10 的整数, 理想的为 0 至 4 的整数。l 为 0 或 1, 最好为 0。p 为 0 或 1, 理想的为 0。q 为 1~3 的整数, 理想的为 1 及 2。r、s、t 为 0 或 1。

关于通式(8)中的一元伯胺, 具体的可列举如: 5-氨基-8-羟基喹啉、4-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-8-氨基萘、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、1-羟基-3-氨基萘、1-羟基-2-氨基萘、1-氨基-7-羟基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、2-羟基-4-氨基萘、2-羟基-3-氨基萘、1-氨基-2-羟基萘、1-羧基-8-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、1-羧基-4-氨基萘、1-羧基-3-氨基萘、1-羧基-2-氨基萘、1-氨基-7-羧基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-羧基-4-氨基萘、2-羧基-3-氨基萘、1-氨基-2-羧基萘、2-氨基烟酸、4-氨基烟酸、5-氨基烟酸、6-氨基烟酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、3-氨基-邻-甲苯甲酸、アメライド、2-氨基安息香酸、3-氨基安息香酸、4-氨基安息香酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、5-氨基-8-巯基喹啉、4-氨基-8-巯基喹啉、1-巯基-8-氨基萘、1-巯基-7-氨基萘、1-巯基-6-氨基萘、1-巯基-5-氨基萘、1-巯基-4-氨基萘、1-巯基-3-氨基萘、1-巯基-2-氨基萘、1-氨基-7-巯基萘、2-巯基-7-氨基萘、2-巯基-6-氨基萘、2-巯基-5-氨基萘、2-巯基-4-氨基萘、2-巯基-3-氨基萘、1-氨基-2-巯基萘、3-氨基-4,6-二巯基嘧啶、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。

它们中以 5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-

羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基安息香酸、3-氨基安息香酸、4-氨基安息香酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等为佳。它们既可单独使用也可将2种以上组合使用。

关于通式(9)及通式(10)中的酸酐、一元羧酸、一元酰氯化化合物、单活性酯化化合物的具体例子可列举如：邻苯二甲酸酐、马来酸酐、萘二甲酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等酸酐、2-羧基苯酚、3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、2-羧基苯硫酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羟基-8-羧基萘、1-羟基-7-羧基萘、1-羟基-6-羧基萘、1-羟基-5-羧基萘、1-羟基-4-羧基萘、1-羟基-3-羧基萘、1-羟基-2-羧基萘、1-巯基-8-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘、1-巯基-4-羧基萘、1-巯基-3-羧基萘、1-巯基-2-羧基萘、2-羧基苯磺酸、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸等一元羧酸类及它们的羧基被酰氯化的一元酰氯化化合物及对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二甲酸、3-羟基邻苯二甲酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2-二羧基萘、1,3-二羧基萘、1,4-二羧基萘、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、1,8-二羧基萘、2,3-二羧基萘、2,6-二羧基萘、2,7-二羧基萘等二羧酸类中的仅一个羧基被酰氯化的一元酰氯化化合物、一元酰氯化化合物与N-羟基苯并三唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺反应得到的活性酯化合物。

其中，以邻苯二甲酸酐、马来酸酐、萘二甲酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等酸酐、3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羟基-7-羧基萘、1-羟基-6-羧基萘、1-羟基-5-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸等一元羧酸类及它们的羧基被酰氯化的一元酰氯化化合物及对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二

甲酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二羧酸类中的仅一个羧基被酰氯化的一元酰氯化合物、一元酰氯化合物与 N-羟基苯并三唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺反应得到的活性酯化合物等为佳。它们既可单独使用也可 2 种以上组合使用。

用通式(8)表示的组分(通式(1)、通式(2)的结构组分 $\text{-NH-(R}^1\text{)}_n\text{-X}$ )引入的比例,如果以其原组分的末端封闭剂一元伯胺组分来换算的话,相对于全部胺组分而言,理想的为 0.1~60 摩尔%的范围,特别理想的为 5~50 摩尔%。

用通式(9)、通式(10)表示的组分(通式(3)、通式(4)的结构组分 $\text{-CO-(R}^1\text{)}_n\text{-Y}$ )引入的比例,如果以其原组分的末端封闭剂酸酐、一元羧酸、一元酰氯化合物、单活性酯化合物组分来换算的话,相对于二胺组分而言,理想的为 0.1~60 摩尔%的范围,特别理想的为 5~55 摩尔%。

通式(1)及通式(2)或通式(3)及通式(4)中的  $n$  表示本发明中的聚合物结构单元重复数,理想的为 10~100000 的范围。

还有,为了提高与基板的粘接性,在不降低耐热性的情况下,也可将具有硅氧烷结构的脂肪族基团与  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  共聚。具体地说可将 1~10 摩尔%的二胺组分,双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对-氨基-苯基)八甲基五硅氧烷等与其共聚。

本发明的正型感光性树脂组合物既可以是仅由通式(1)和/或通式(2)、或通式(3)和/或通式(4)表示的结构单元所组成,也可以是与其它结构单元的共聚物或共混物。此时,以含有 50 摩尔%以上的通式(1)和/或通式(2)、或通式(3)和/或通式(4)表示的结构单元为佳。共聚或共混中所用结构单元的种类及量,以在不损害经最后加热处理制得的聚酰亚胺类聚合物的耐热性的范围内进行选择为好。

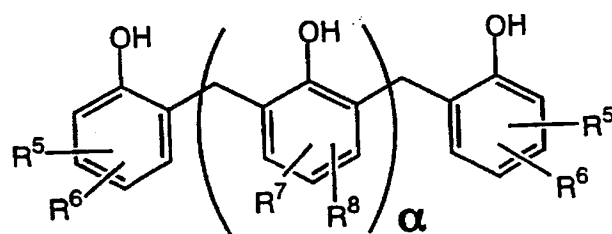
本发明中的耐热性树脂前驱体是用众所周知的方法合成的,即,将二胺的一部分置换为一元胺的末端封闭剂或将二酐置换为一元羧酸、酸酐、一元酰氯化合物、单活性酯化合物的末端封闭剂。例如可用下述方法合成,即,在低温中使四羧酸二酐和二胺化合物(一部分置

换为一元胺的末端封闭剂)反应的方法、低温中使四羧酸二酐(部分置换为酸酐或一元酰氯化化合物或单活性酯化合物的末端封闭剂)和二胺化合物反应的方法、由四羧酸二酐和醇反应制得二酯,其后,在缩合剂的存在下与二胺(部分置换为一元胺的末端封闭剂)反应的方法、将四羧酸二酐与醇反应得到二酯,其后将残留的二羧酸酰氯化,再与二胺(部分置换为一元胺的末端封闭剂)反应的方法等。

另外,被引入聚合物中的本发明使用的末端封闭剂,可容易地用下述方法检测出来。如:将引入末端封闭剂的聚合物溶于酸性溶液中,分解成聚合物结构单元的胺组分和酸酐组分,再将其通过气相色谱(GC)、NMR测定,就可容易地检测出本发明中使用的末端封闭剂。此外,将引入末端封闭剂的聚合物组分直接经热分解气相色谱(PGC)、红外光谱及C13 NMR谱的测定,也可容易地检出。

本发明中使用的具有酚羟基的化合物可列举如: Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA(四 P-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP(以上为商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-BIOC-F、TEP-BIP-A(以上为商品名,旭有机材工业(株)制)。

具有酚羟基的化合物以用通式(5)表示的化合物为佳。



(5)

这里, 通式(5)中  $R^5$  至  $R^8$  表示氢原子、羟基、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团。α 为 0~5 的整数。另外,  $R^7$  及  $R^8$  以用碳原子数为 4~20 的脂环族基团表示为佳。

用通式(5)表示的化合物可列举如: BisPC-PCHP、BisRS-PEP、BisTBC-PC、Bis24X-PC、Bis35X-PC、亚甲基双-p-CR、o,o'-BPF、oo-BisOC-F、oo-Bis25X-F、MB-PIPP、BisMHQ-F、Bis24X-F(以上为商品名, 本州化学工业(株)制)、BIHQ-PC、BI2MR-PC、BI4MC-PC、BIR-34X、BIR-PAP、BIPC-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、4PC、BIR-BIPC-F(以上为商品名, 旭有机材工业(株)制)。

另外, 具有酚羟基的化合物以用通式(6)表示的含有有机基团的热交联性化合物为佳。

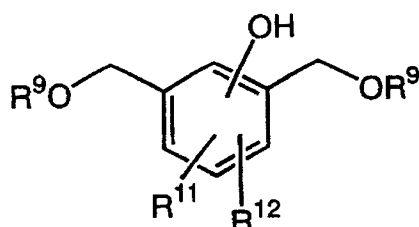


这里, 通式(6)中的  $R^9$  表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团或  $R^{10}\text{CO}$  基。而  $R^{10}$  表示碳原子数为 1~20 的烷基。更理想的是  $R^9$  为碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团。

作为含有通式(6)表示的基团的热交联性化合物可列举如: 具有一个上述有机基的有: ML-26X、ML-24X、ML-236TMP、4-羟甲基 3M6C、ML-MC、ML-TBC(商品名, 本州化学工业(株)制)等, 具有上述二个有机基的有: DM-BI25X-F(商品名, 旭有机材工业(株)制)、DML-MBPC、DML-MBOC、二羟甲基-Bis-C、二羟甲基-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP(商品名, 本州化学工业(株)制)。具有上述三个有机基的有: TriML-P、TriML-35XL、TriML-TrisCR-HAP(商品名, 本州化学工业(株)制)等, 具有上述四个有机基的有: TM-BIP-A(商品名, 旭有机材工业(株)制)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP(商品名, 本州化学工业(株)制)等, 具有上述六个有机基的有: HML-TPPHBA、HML-TPHAP(商品名, 本州化学工业(株)制)。

含有通式(6)表示的有机基的热交联性化合物理想的是用通式(7)

所表示的化合物。



(7)

这里，通式(7)中  $R^9$  与前述相同， $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环族基团或  $R^{13'}COO$  基。另外， $R^{13'}$  表示碳原子数为 1~20 的烷基。

作为用通式(7)所表示的化合物可列举如：46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP、46DMOCHP(商品名，旭有机材工业(株)制)、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、DML-PFP、DML-PSBP(商品名，本州化学工业(株)制)、2,6-二甲氧甲基-4-正丁基苯酚、2,6-二甲氧甲基-对甲酚、2,6-二乙酰氧甲基-对甲酚等。

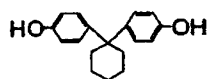
它们之中理想的是：Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X，作为用通式(5)所表示的化合物可列举如：BisPC-PCHP、BisTBC-PC、Bis35X-PC、亚甲基双-p-CR、o,o'-BPF、MB-PIPP、BisMHQ-F、Bis24X-F(以上为商品名，本州化学工业(株)制)、BI2MR-PC、BI4MC-PC、BIR-PAP、BIPC-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、4PC、BIR-BIPC-F(以上为商品名，旭有机材工业(株)制)，作为含有用通式(6)所表示的基团的热交联性化合物，具有 2 个上述有机基的有：DML-MBPC、DML-MBOC、二羟甲基-BisOC-P、DML-MTrisPC，作为用通式(7)所表示的化合物有：46DMOC、46DMOEP、46DMOCHP、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-PFP、DML-PSBP、2,6-二甲氧甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧甲



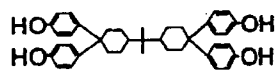
基-对甲酚、2,6-二乙酰氧甲基-对甲酚等, 具有 3 个有机基的有: TriML-P、TriML-35XL 等, 具有 4 个有机基的有: TM-BIP-A、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP 等, 具有 6 个有机基的有: HML-TPPHBA、HML-TPHAP。

它们之中特别理想的是 Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA, 作为用通式(5)表示的化合物有 BisPC-PCHP、BisTBC-PC、BI2MR-PC、BI4MC-PC、BIR-PAP、BIPC-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、4PC、BIR-BIPC-F, 作为含有用通式(6)所表示的基团的热交联性化合物, 具有 2 个上述有机基的有: DML-MBPC、DML-MBOC, 作为用通式(7)表示的化合物有: DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-POP、2,6-二甲氧甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧甲基-对甲酚、2,6-二乙酰氧甲基-对甲酚等。

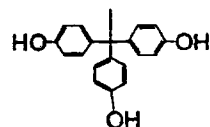
它们之中, 作为用通式(5)表示的化合物更理想的可列举如: BisPC-PCHP、BIR-PCHP、BIPC-PC, 作为用通式(7)表示的化合物可列举如: DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-POP、2,6-二甲氧甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧甲基-对甲酚、2,6-二乙酰氧甲基-对甲酚等。



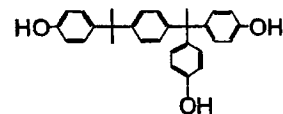
Bis-Z



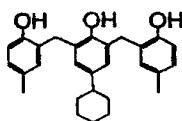
TekP-4HBPA



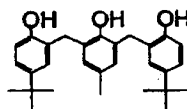
TrisP-HAP



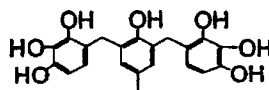
TrisP-PA



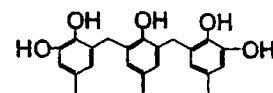
BisPC-PCHP



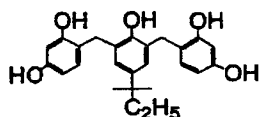
BisTBC-PC



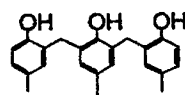
BI2MR-PC



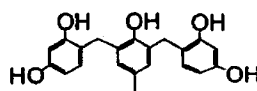
BI4MC-PC



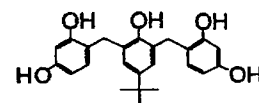
BIR-PAP



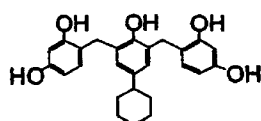
BIPC-PC



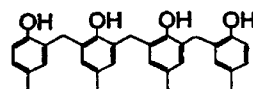
BIR-PC



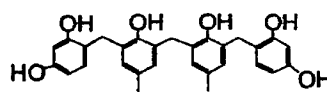
BIR-PTBP



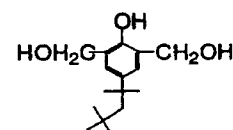
BIR-PCHP



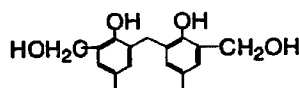
4PC



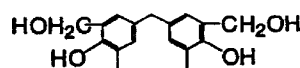
BIR-BIPC-F



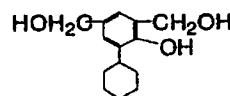
DML-POP



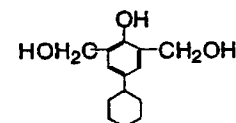
DML-MBPC



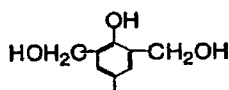
DML-MBOC



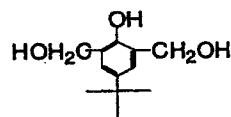
DML-OCHP



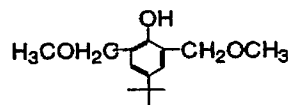
DML-PCHP



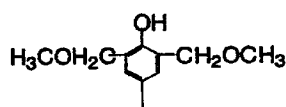
DML-PC



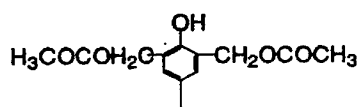
DML-PTBP



2,6-二甲氧甲基-4-叔丁基苯酚



2,6-二甲氧甲基-p-甲酚



2,6-二乙酰氧甲基-p-甲酚

通过添加这种含有酚羟基的化合物制得的树脂组合物，曝光前几乎不溶于碱性显影液中，一经曝光，由于很容易溶于碱性显影液中，故经过显影，膜减薄少，且短时间内易显影。

含有这种酚羟基的化合物的添加量，相对于 100 重量份的聚合物而言，理想的为 1~50 重量份，更理想的为 3~40 重量份。它们既可单独使用，也可 2 种以上组合使用。

作为本发明中添加的 (c) 酯化了的二叠氮萘醌化合物，理想的是在具有酚羟基的化合物上用酯键接上二叠氮萘醌磺酸的化合物。这里，所用的具有酚羟基的化合物既可与 (b) 含有酚羟基的化合物相同，也可以不同。作为这种化合物可列举如下优选的：在 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X(以上为商品名，本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(以上为商品名，旭有机材工业(株)制)、萘酚、四羟基二苯甲酮、没食子酸甲酯、双酚 A、甲撑双酚、BisP-AP(商品名，本州化学工业(株)制)等化合物上用酯键引入 4-二叠氮萘醌磺酸或 5-二叠氮萘醌磺酸的化合物，然而，除此以外的化合物也可使用。它们既可单独使用，也可将 2 种以上的化合物组合使用。

另外，本发明中所用的二叠氮萘醌化合物的分子量，如果比 1000 大的话，则在其后的热处理中，由于二叠氮萘醌化合物非常不易热分解，所以制得的膜可能产生耐热性下降、机械特性下降、粘结性下降等问题。如果从这些方面看的话，理想的二叠氮萘醌化合物的分子量应为 300~1000。更理想的应为 350~800。作为这种二叠氮萘醌化合物的添加量，相对于 100 重量份的聚合物而言，理想的为 1~50 重量份。

根据需要，为了提高上述感光性耐热性前驱体组合物与基板的涂布性能，也可混入表面活性剂、乳酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯等酯

类、乙醇等醇类、环己酮、甲基异丁基酮等酮类、四氢呋喃、二噁烷等醚类化合物。还可添加二氧化硅、二氧化钛等无机粒子或聚酰亚胺粉末等。

为了进一步提高与硅基板等基底基板的粘结性，也可在感光性耐热性树脂前驱体组合物胶中添加 0.5~10 重量%的硅烷偶联剂、钛螯合剂等，或用这样的药液对基底基板进行前处理。

往胶中添加时，甲基甲基丙烯酰氧基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、钛螯合剂、铝螯合剂的添加量，相对胶中的聚合物而言为 0.5~10 重量%。

在处理基板时，将上述偶联剂以 0.5~20 重量%的量溶于异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等的溶剂中配成溶液，将该溶液用旋转涂布、浸渍、喷涂、蒸汽处理等方法进行表面处理。其后，根据不同情况，在 50℃~300℃ 的温度下，使基板与上述偶联剂反应。

下面就使用本发明的感光性耐热性前驱体组合物形成耐热性树脂图形的方法加以说明。

将感光性耐热性前驱体组合物涂布到基板上。作为基板可以用硅板、陶瓷类、砷化镓、钠钙玻璃、石英玻璃等，但决不限于这些。作为涂布方法，有用旋转涂布机进行的旋转涂布、喷涂、辊涂等方法。另外，涂层的厚度随着涂布方法、组合物固体成分浓度、粘度等的不同而不同，通常，使干燥后的膜厚为 0.1~10 μm。

接着，将涂布了感光性耐热性前驱体组合物的基板进行干燥，得到感光性耐热性前驱体组合物膜。干燥使用烤炉、热板、红外线等，在 50℃~180℃ 的范围内进行 1 分钟至数小时为好。

接着，在该感光性耐热性前驱体组合物膜上放上带有所要求图案的掩膜，用化学射线照射曝光。曝光时所用的化学射线有紫外线、可见光、电子束、X 射线等，但是，本发明中以用水银灯的 i 线(365nm)、h 线(405nm)、g 线(436nm)为好。

为了形成耐热性树脂的图案，曝光后通过使用显影液将曝光部分

除去的方法达到。作为显影液以使用四甲基铵的水溶液、二乙醇胺、二乙氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、二乙胺、甲胺、二甲胺、醋酸二甲氨基乙酯、二甲氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、环己胺、乙二胺、己二胺等显示碱性的化合物水溶液为好。另外，根据情况不同，也可在这些碱性水溶液中添加 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等的酯类、环戊酮、环己酮、异丁酮、甲基异丁基酮等酮类等，可以单独添加或将其中几种搭配添加。显影后用水漂洗处理。这里，将乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯类等加入水中进行漂洗也可以。

显影后，加到 180℃ 至 500℃ 的温度，使其转化为耐热性树脂膜。该加热处理或者选定温度，分段升温，或者选定某个温度范围，边连续升温边进行 5 分钟至 5 小时的处理。举个例子，如在 130℃、200℃、350℃ 下各进行 30 分钟的热处理。或者由室温至 250℃ 进行 2 小时，或者到 400℃，用 2 小时时间进行直线升温等。

本发明中由感光性耐热性前驱体组合物形成的耐热性树脂膜可用作半导体的钝化膜、半导体元件的保护膜、附载有机场致发光元件等的显示装置中的绝缘层等。

另外，用本发明的组合物，在显示装置中形成的绝缘层涉及到含有在基板上形成的第一电极和与第一电极相向设置的第二电极的显示装置，具体地说，如适用于 LCD、ECD、ELD、采用有机场致发光元件的显示装置（有机场致发光装置）等。所谓有机场致发光装置是指由含有在基板上形成的第一电极和在第一电极上形成的含有至少由有机化合物形成的发光层的薄膜层和在薄膜层上形成的第二电极的有机场致发光元件组成的显示装置。

下面，列举实施例及技术介绍本发明，但是本发明不只限于这些例子。还有，实施例中的感光性耐热性树脂前驱体组合物的评价按以下方法进行。

### 感光性聚酰亚胺前驱体膜的制备

在 6 英寸的硅板上涂布感光性耐热性树脂前驱体组合物(以下称清胶), 使其预烘焙后膜厚为  $1.5\mu\text{m}$ , 接着, 用热板(大日本スクリーン制造(株)制 SCW-636), 在  $120^\circ\text{C}$  下预烘焙 3 分钟, 制得感光性聚酰亚胺前驱体膜。

### 膜厚的测定方法

使用大日本スクリーン制造(株)制ラムダエース STM-602, 在 1.64 折射率下进行测定。

### 曝光

在曝光机(佳能(株)制コンタクトアライナ-PLA501F)上装上尼康的测试掩膜图形, 以  $10\text{mW}/\text{cm}^2$  (换算成 365nm 波长的光强) 的紫外线强度, 在规定时间内, 进行全波长紫外光曝光。

### 显影

采用由 2.38% 的氢氧化四甲基铵水溶液组成的显影液, 在  $23^\circ\text{C}$  下, 浸泡 60 秒钟进行显影。接着, 用水进行 20 秒钟的漂洗处理后, 进行干燥。

### 残膜率的计算

残膜率按以下公式计算。

$$\text{残膜率}(\%) = \text{显影后的膜厚} \div \text{预烘焙后的膜厚} \times 100$$

### 感光度的计算

求取曝光、显影后形成与  $50\mu\text{m}$  的线和间隔(line and space)图案(1L/1S)——对应的幅宽所需的曝光量(以下称其为最适曝光量)。

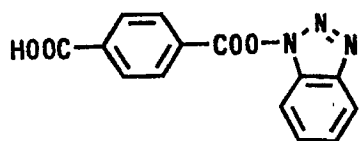
### 解像力的计算

把曝光、显影后, 形成与  $50\mu\text{m}$  的线和间隔图案(1L/1S)——对应的最适曝光量下的最小图案尺寸称作解像力。

### 合成例 1 活性酯化合物(a)的合成

在干燥的氮气气流下, 将 18.5g(0.1mol)4-羧基安息香酰氯和 13.5g(0.1mol)羟基苯并三唑溶解于 100g 的四氢呋喃(THF)中, 冷却到  $-15^\circ\text{C}$ 。在反应液温度不超过  $0^\circ\text{C}$  的条件下, 将溶于 50g THF 中的

10.0g (0.1mol) 三乙胺滴入其中。滴完后, 在 25℃ 下反应 4 小时。用旋转蒸发器浓缩该溶液, 制得活性酯化合物 (a)。



(a)

#### 合成例 2 均苯四甲酸二乙酯二酰氯溶液 (b) 的合成

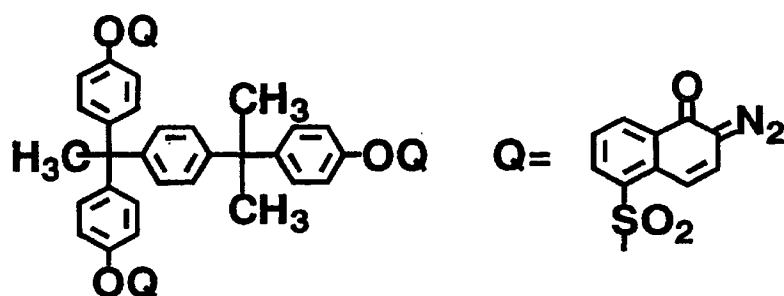
在干燥的氮气气流下, 使 17.4g (0.08mol) 均苯四甲酸二酐与 36.9g (0.8mol) 乙醇在 95℃ 下搅拌反应 6 小时。减压除去剩余的乙醇, 制得均苯四甲酸二乙酯。接着, 加入 95.17g (0.8mol) 亚硫酰氯、70g 四氢呋喃 (THF), 40℃ 下, 使其反应 3 小时。继续添加 200g N-甲基吡咯烷酮, 经减压除去剩余的亚硫酰氯及 THF, 制得 227.8g (0.08mol) 均苯四甲酸二乙酯二酰氯溶液 (b)。

#### 合成例 3 3, 3', 4, 4' -二苯甲酮四羧酸二乙酯二酰氯溶液 (c) 的合成

在干燥的氮气气流下, 使 25.78g (0.08mol) 的 3, 3', 4, 4' -二苯甲酮四羧酸二酐、36.90g (0.8mol) 乙醇, 于 95℃ 下搅拌反应 6 小时。接着减压馏去多余的乙醇, 制得 3, 3', 4, 4' -二苯甲酮四羧酸二乙酯。再加入 95.17g (0.8mol) 亚硫酰氯、70g 四氢呋喃 (THF), 于 40℃ 下反应 3 小时。继续添加 200g N-甲基吡咯烷酮, 经减压除去多余的亚硫酰氯及 THF, 制得 233.15g (0.08mol) 的 3, 3', 4, 4' -二苯甲酮四羧酸二乙酯二酰氯溶液 (c)。

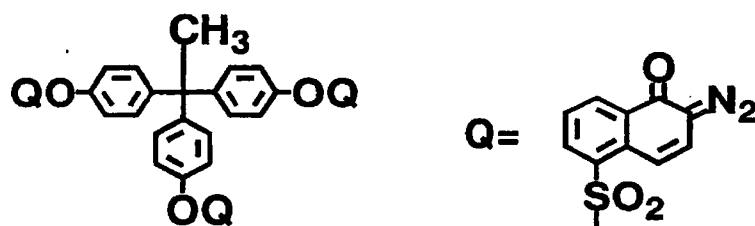
#### 合成例 4 二叠氮醌化合物 (1) 的合成

在干燥的氮气气流下, 将 21.23g (0.05mol) 的 TrisP-HAP (商品名, 本州化学工业 (株) 制) 和 33.58g (0.125mol) 的 5-二叠氮萘醌磺酰氯溶解于 450g 的 1, 4-二噁烷中, 放在室温下。在体系不超过 35℃ 的情况下滴加混合了 50g 1, 4-二噁烷的 12.65g (0.125mol) 三乙胺。滴完后, 于 30℃ 下搅拌反应 2 小时。过滤三乙胺盐, 将滤液倒入水中。其后, 过滤收集析出的沉淀。用真空干燥机使该沉淀干燥, 制得二叠氮醌化合物 (1)。



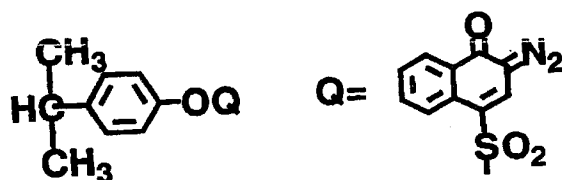
#### 合成例 5 二叠氮醌化合物 (2) 的合成

在干燥的氮气气流下，将 15.31g (0.05mol) TrisP-HAP (商品名，本州化学工业 (株) 制) 和 40.28g (0.15mol) 的 5-二叠氮萘醌磺酰氯溶解于 450g 1,4-二噁烷中，放在室温下。用混合了 50g 1,4-二噁烷的 15.18g (0.15mol) 三乙胺，与合成例 4 一样，制得二叠氮醌化合物 (2)。



#### 合成例 6 二叠氮醌化合物 (3) 的合成

在干燥的氮气气流下，将 6.81g (0.05mol) 4-异丙基苯酚和 13.43g (0.05mol) 5-二叠氮萘醌磺酰氯溶解于 450g 的 1,4-二噁烷中，放在室温下。用混合了 50g 1,4-二噁烷的 5.06g 三乙胺，与合成例 4 一样，制得二叠氮醌化合物 (3)。

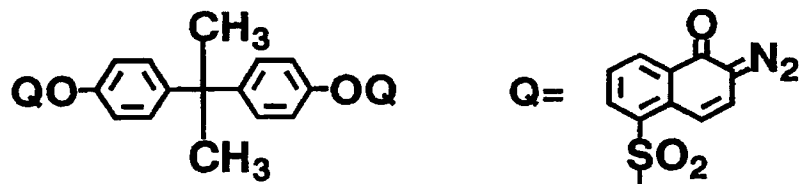


#### 合成例 7 二叠氮醌化合物 (4) 的合成

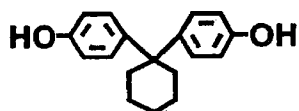
在干燥的氮气气流下，将 11.41g (0.05mol) 双酚 A 和 26.86g (0.1mol) 的 5-二叠氮萘醌磺酰氯溶解于 450g 的 1,4-二噁烷



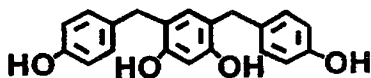
中，放在室温下。用混合了 50g 1,4-二噁烷的 10.12g 三乙胺，与合成例 4 一样，制得二叠氮醌化合物(4)。



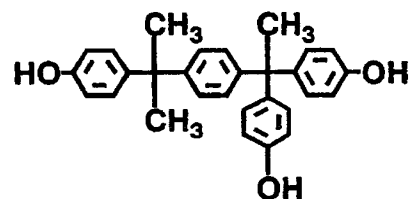
同样，将各实施例、比较例中使用的含酚羟基的化合物表示如下：



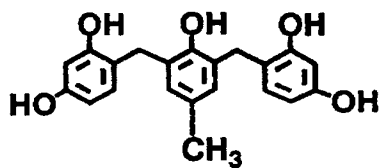
Bis-Z



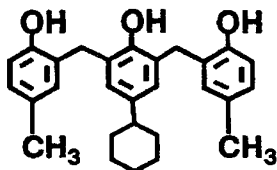
BisRS-2P



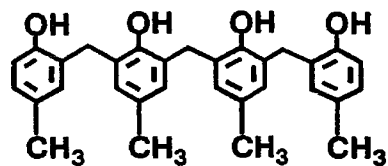
TrisP-PA



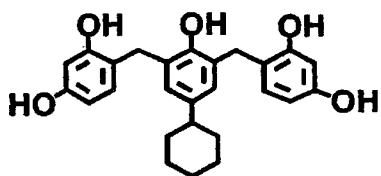
BIR-PC



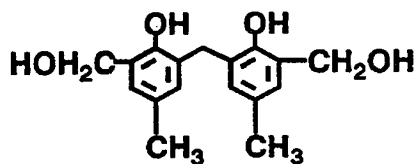
BisPC-PCHP



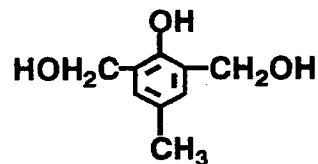
4PC



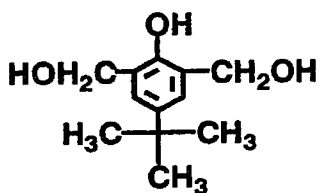
BIR-PCHP



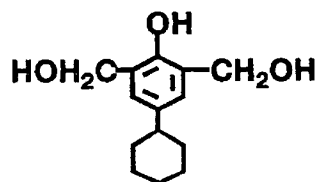
DML-MBPC



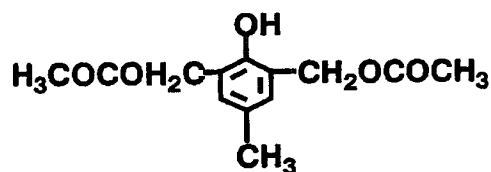
DML-PC



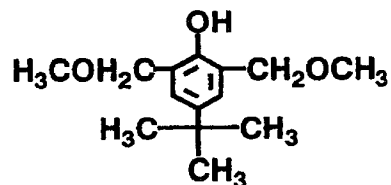
DML-PTBP



DML-PCHP



2,6-二乙酰氧甲基-p-甲酚



2,6-二甲氧甲基-4-叔丁基苯酚

### 实施例 1

在干燥的氮气气流下，将 10.89g (0.054mol) 的 4,4'-二氨基二苯醚、1.86g (0.007mol) 1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、作为末端封闭剂的 2.05g (0.019mol) 3-氨基苯酚(东京化成工业(株)制)溶解于 20g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中。再将 23.27g (0.075mol) 双(3,4-二羧基苯)醚二酐与 15g NMP 一块加入，在 20℃ 下反应 1 小时，接着，在 50℃ 下反应 4 小时。然后，用 4g NMP 稀释 15.19g (0.127mol) N,N-二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛(dimethylacetal)，并将该溶液在 10 分钟内滴入。滴完后，于 50℃ 下搅拌 3 小时。继续加入 123.9g NMP，将其制成聚合物溶液 A。

在制得的聚合物溶液 A 中加入 7g 上述所示的二叠氮苯醌化合物(1)、4g 具有酚羟基的化合物 Bis-Z(商品名，本州化学工业(株)制)，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 A。如前所述，用制得的清胶，在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，对清胶的感光度、残膜率、解像力进行评价。

### 实施例 2

在干燥的氮气气流下，将 10.14g (0.051mol) 4,4'-二氨基二苯醚、1.86g (0.0075mol) 1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、6.31g (0.034mol) 作为末端封闭剂的 1-羧基-5-氨基萘(东京化成工业(株)制)、11.93g (0.151mol) 吡啶溶解于 50g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中。在体系温度不超过 10℃ 的情况下滴入 216.8g (0.076mol) 均苯四甲酸二乙酯二酰氯溶液(b)。滴完后，室温下搅拌 6 小时。反应结束后，将溶液倒入 2 升水中，过滤收集聚合物固体沉淀。在 80℃ 的真空干燥机中，将聚合物固体干燥 20 小时。把它作为聚合物固体 B。

称出 10g 如上制得的聚合物固体 B，再将 2.9g 上述所示的二叠氮苯醌化合物(2)、2.4g 作为具有酚羟基的化合物 BisRS-2P(商品名，本州化学工业(株)制)、0.3g 乙烯基三甲氧基硅烷溶解于 70g 的  $\gamma$ -丁内酯中，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 B。如前述那样，将制得的清胶在硅板上制成感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，

对清胶的感光度、残膜率、解像力进行评价。

### 实施例 3

在干燥的氮气气流下，将 12.42g(0.016mol)4,4'-二氨基二苯基砜、1.39g(0.0056mol)1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、5.38g(0.019mol)作为末端封闭剂的活性酯化合物(a)、7.03g(0.089mol)吡啶溶于 50g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，室温下反应 2 小时。在体系的温度不超过 10℃ 的情况下，将 128.2g(0.044mol)的 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二乙酯二酰氯溶液(c)滴入。滴完后，室温下搅拌 6 小时。反应结束后，将溶液倒入 2 升水中，过滤收集聚合物固体沉淀。在 80℃ 的真空干燥机中将聚合物固体干燥 20 小时，将其作为聚合物固体 C。

称出 10g 制得的聚合物固体 C，再将 1.7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(3)、1.7g 作为具有酚羟基的化合物 TrisP-PA(商品名，本州化学工业(株)制)溶于 70g N-甲基-2-吡咯烷酮中，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 C。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

### 实施例 4

在干燥的氮气气流下，将 9.91g(0.056mol)4,4'-二氨基二苯甲烷、1.39g(0.0056mol)1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、3.12g(0.019mol)作为末端封闭剂的 3-羟基邻苯二甲酸酐(东京化成工业(株)制)溶于 50g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中。再将 13.65g(0.044mol)双(3,4-二羧基苯基)醚二酐和 14g NMP 一块加入，在 20℃ 下反应 1 小时，接着，在 50℃ 下反应 4 小时。其后，用 5g NMP 稀释 16.09g(0.135mol)N,N-二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛，并将溶液在 10 分钟内滴入。滴完后，50℃ 下搅拌 3 小时。继续加 125g NMP，将其作为聚合物溶液 D。

在制得的聚合物溶液 D 中，使 8g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(4)、2.6g 作为具有酚羟基的化合物 BIR-PC(商品名，旭有机材工业(株))

制)溶解, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 D。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 5

在干燥的氮气气流下, 将 5.41g (0.016mol) p-苯二胺、1.39g (0.0056mol) 1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、6.16g (0.078mol) 吡啶溶于 50g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中, 室温下反应 2 小时。在体系内温度不超过 10℃的情况下滴入 113.66g (0.039mol) 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二乙酯二酰氯溶液(c)。滴完后, 室温下搅拌 4 小时。接着添加 2.72g (0.0278mol) 作为末端封闭剂的马来酸酐, 50℃下搅拌反应 3 小时。反应结束后, 将溶液倒入 2 升水中, 过滤收集聚合物固体沉淀。在 80℃的真空干燥机中将聚合物固体干燥 20 小时, 将其作为聚合物固体 E。

将这样制得的聚合物固体 E 10g, 上述所示的二叠氮萘醌化合物 (2) 2g、Bis-Z (商品名, 本州化学工业(株)制) 1g 溶解于 70g 的 NMP 中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 E。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影、评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 6

在干燥的氮气气流下, 将 10.01g (0.05mol) 4,4'-二氨基二苯醚、0.65g (0.0026mol) 1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、5.35g (0.029mol) 作为末端封闭剂的 4-羧基安息香酰氯、8.11g (0.103mol) 吡啶溶解于 50g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中。在体系温度不超过 10℃的情况下, 滴入 104.6g (0.037mol) 均苯四甲酸二乙酯二酰氯溶液(b)。滴完后, 室温下搅拌 6 小时。反应结束后, 将溶液倒入 2 升水中, 过滤收集聚合物固体沉淀。在 80℃的真空干燥机中, 将聚合物固体干燥 20 小时, 将其作为聚合物固体 F。

称出 10g 这样制得的聚合物固体 F, 再将 2g 上述所示的二叠氮萘醌化合物 (2)、2g 作为具有酚羟基的化合物 BIR-PC (商品名, 旭有机

材工业(株)制)、0.3g 乙烯基三甲氧基硅烷溶于 70g 的  $\gamma$ -丁内酯中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 F。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 7

往实施例 1 中制得的聚合物溶液 A 中, 加入 7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(1)、6.2g 作为具有酚羟基的化合物的 BisPC-PCHP(商品名, 本州化学工业(株)制), 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 G。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 8

称出 10g 在实施例 2 中制得的聚合物固体 B, 再将 2.9g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(2)、3.5g 具有酚羟基的化合物 4PC(商品名, 旭有机材工业(株)制)、0.3g 乙烯基三甲氧基硅烷溶于 70g 的  $\gamma$ -丁内酯中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 H。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 9

称出 10g 在实施例 3 中制得的聚合物固体 C, 再将 1.7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(3)、1.7g 具有酚羟基的化合物 BIR-PCHP(商品名, 旭有机材工业(株)制)溶于 70gN-甲基-2-吡咯烷酮, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 I。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 10

将 8g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(4)、2.1g 具有酚羟基的化合物 DML-MBPC(商品名, 本州化学工业(株)制)溶于在实施例 4 中制得的聚合物溶液 D 中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 J。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显

影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 11

将 7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(1)、2.5g 具有酚羟基的化合物 DML-PC(商品名, 本州化学工业(株)制)加入在实施例 1 中制得的聚合物溶液 A 中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 K。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制备感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 12

称出 10g 实施例 2 中制得的聚合物固体 B, 再将 2.9g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(2)、1.6g 具有酚羟基的化合物 DML-PTBP(商品名, 本州化学工业(株)制)、0.3g 乙烯基三甲氧基硅烷溶于 70g 的  $\gamma$ -丁内酯中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 L。如前所述, 用制得的清胶, 在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影、评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 13

称出 10g 实施例 3 中制得的聚合物固体 C, 再将 1.7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(3)、1.0g 具有酚羟基的化合物 2,6-二甲氧基甲基-4-t-丁基苯酚(本州化学工业(株)制)溶于 70g N-甲基-2-吡咯烷酮中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 M。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 14

将 7g 上述所示的二叠氮萘醌化合物(1)、3.8g 具有酚羟基的化合物 2,6-二乙酰氧基甲基-p-甲酚加入实施例 1 中制得的聚合物溶液 A 中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 N。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 15

称出 10g 实施例 2 中制得的聚合物固体 B, 再将 2.9g 上述所示的

二叠氮苯醌化合物(2)、1.2g 具有酚羟基的化合物 DML-PCHP(商品名, 本州化学工业(株)制)、1.2g BisPC-PCHP(商品名, 本州化学工业(株)制)、0.3g 乙烯基三甲氧基硅烷溶于 70g 的  $\gamma$ -丁内酯中, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 P。如前所述, 用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 实施例 16

在 1.1mm 厚的无碱玻璃的表面上, 用溅射镀膜法形成 130nm 厚的 ITO 透明电极膜, 再将该玻璃基板截成  $120 \times 100$ mm 的大小。在 ITO 基板上涂布光致抗蚀剂, 用通常的光刻法曝光、显影、形成线路图案。用腐蚀法除去 ITO 不要的部分后, 再剥去光致抗蚀剂, 使 ITO 膜形成线条状图案。该线条状第一电极为  $100 \mu\text{m}$  的间距。

接着, 用 NMP 调节实施例 1 中制得的清胶 A 的浓度, 用旋转涂布法将其涂布在形成了第一电极的基板上, 在  $120^\circ\text{C}$  的热板上预烘焙 3 分钟。通过光学掩膜对该膜进行 UV 曝光后, 用 2.38% 的 TMAH 水溶液溶解曝光的部分进行显影, 用纯水进行水洗。将制得的聚酰亚胺前驱体图形在抽气烘箱中的氮气气氛下进行  $170^\circ\text{C}$ 、30 分钟再在  $320^\circ\text{C}$  下进行 60 分钟的加热固化, 形成绝缘层, 覆盖第一电极的边缘。绝缘层的厚度约为  $1 \mu\text{m}$ 。

接着, 用形成了绝缘层的基板制作有机场致发光装置。含有发光层的薄膜层由电阻加热方式的真空镀膜法形成。基板有效范围内全面镀膜、形成空穴输送层, 用光楔掩膜使形成发光层、第二电极的铝。

从镀膜机中取出制得的上述基板, 用固化性环氧树脂将基板和封装用的玻璃板贴合封装。在这样制得的 ITO 线条状第一电极上使形成图形状发光层, 与第一电极垂直配置线条状第二电极, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时, 可获得良好的显示特性。绝缘层的边缘部分, 薄膜层和第二电极薄而不出现台阶状, 光滑地成膜, 在发光范围内看不到辉度斑, 发光稳定。另外, 绝缘层的断面呈顺锥形。



### 实施例 17

用实施例 7 中制得的清胶 G, 除固化条件为 230℃、30 分钟外, 其它与实施例 16 一样, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时, 看不到辉斑, 可获得良好的显示特性。

### 实施例 18

用实施例 8 中制得的清胶 H, 除固化条件为 250℃、30 分钟以外, 其余与实施例 16 一样, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本装置时, 看不到辉斑, 可获得良好的显示特性。

### 实施例 19

用实施例 11 中制得的清胶 K, 除固化条件为 230℃、30 分钟以外, 其余与实施例 16 一样, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时, 看不到辉斑, 可获得良好的显示特性。

### 实施例 20

用实施例 14 中制得的清胶 N, 除固化条件为 280℃、60 分钟以外, 其余与实施例 16 一样, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时, 看不到辉斑, 可获得良好的显示特性。

### 实施例 21

用实施例 15 中制得的清胶 P, 除固化条件为 250℃、60 分钟以外, 其余与实施例 16 一样, 制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时, 看不到辉斑, 可获得良好的显示特性。

### 比较例 1

除了将实施例 1 中的 4,4'-二氨基苯醚 10.89g 改为 12.77g (0.064mol), 不用末端封闭剂以外, 其余与实施例 1 一样, 制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 Q。如前所述, 用制得的清胶, 在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜, 曝光、显影, 评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

### 比较例 2

除了不用实施例 2 中的末端封闭剂以外, 其余与实施例 2 一样制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物清胶 R。如前所述, 用制得的清胶在

硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 3

除了不用实施例 3 中的末端封闭剂及具有酚羟基的化合物 TrisP-PA 以外，其余与实施例 3 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 S。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 4

除了不用实施例 4 中的末端封闭剂以外，其余与实施例 4 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 T。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 5

除了不用实施例 7 中的末端封闭剂外，其余与实施例 7 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 U。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜、曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 6

除了不用实施例 11 中的末端封闭剂以外，其余与实施例 11 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 V。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 7

除了不用实施例 1 中的具有酚羟基的化合物 Bis-Z 以外，其余与实施例 1 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 W。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 8

除了不用实施例 4 中的具有酚羟基的化合物 BIR-PC 以外，其余与

实施例 4 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 X。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 9

除了不用实施例 5 中的具有酚羟基的化合物 Bis-Z 以外，其余与实施例 5 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 Y。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 10

除了将实施例 1 中的具有酚羟基的化合物 Bis-Z 改用三聚氰胺，并以相同的量添加以外，其余与实施例 1 一样，制得感光性聚酰亚胺前驱体组合物的清胶 Z。如前所述，用制得的清胶在硅板上制作感光性聚酰亚胺前驱体膜，曝光、显影，评价清胶的感光度、残膜率、解像力。

#### 比较例 11

用比较例 1 中制得的清胶 Q，除了将固化条件定为 230℃、30 分钟以外，其余与实施例 16 一样，制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时虽看不到辉斑，但显示部分的边缘上却能看到光斑，于是不能获得良好的显示特性。

#### 比较例 12

用比较例 3 中制得的清胶 S，除了将固化条件定为 250℃、60 分钟以外，其余与实施例 16 一样，制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时，虽没看到辉斑，但在显示部分的边缘看到了许多光斑，故不能获得良好的显示特性。

#### 比较例 13

用比较例 7 中制得的清胶 W，除了将固化条件定为 300℃、60 分钟以外，其余与实施例 16 一样，制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时，虽没看见辉斑，但是，发光的显示部分的边缘上看到了多个光斑，不能获得良好的显示特性。

#### 比较例 14

用比较例 8 中制得的清胶 X，除了将固化条件定为 200℃、60 分钟以外，其余与实施例 16 一样，制作单纯的矩阵型彩色有机场致发光装置。用射线顺序驱动本显示装置时，虽没看到辉斑，但是，在显示部的边缘部分看到了发光斑，不能获得良好的显示特性。

实施例 1~15、比较例 1~10 的评价结果示于表 1 中。

表 1

	清胶	末端封闭剂	引入比例 (mol%)	具有酚羟基的化合物	添加剂	感光度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	残膜率 (%)	解像力 ( $\mu\text{m}$ )
实施例 1	A	3-氧基苯酚	23.3	Bis-Z		216	95	3
实施例 2	B	1-羧基-5-氧基苯	36.7	BisRS-2P		135	91	2
实施例 3	C	活性酯化合物(a)	35	TrisP-PA		162	92	5
实施例 4	D	3-羟基邻苯二甲酸酐	35	BIR-PC		189	92.5	3
实施例 5	E	马来酸酐	50	Bis-Z		162	95	3
实施例 6	F	4-羧基安息香酰氯	55	BIR-PC		108	93	2
实施例 7	G	3-氧基苯酚	23.3	BisPC-PCHP		105	95	3
实施例 8	H	1-羧基-5-氧基苯	36.7	4PC		95	95	2
实施例 9	I	活性酯化合物(a)	35	BIR-PCHP		90	94	2
实施例 10	J	3-羟基邻苯二甲酸酐	35	DML-MBPC		70	95	3
实施例 11	K	3-氧基苯酚	23.3	DML-PC		75	92	7
实施例 12	L	1-羧基-5-氧基苯	36.7	DML-PTBP		75	91	7
实施例 13	M	活性酯化合物(a)	35	2,6-二甲氧基甲基-4-t-丁基苯酚		70	92	6
实施例 14	N	3-氧基苯酚	23.3	2,6-二乙氧基甲基-p-甲酚		70	92	6
实施例 15	P	1-羧基-5-氧基苯	36.7	DML-PCHP/BisPC-PCHP		70	94	2
比较例 1	Q	无	0	Bis-Z		648	95	20
比较例 2	R	无	0	BisRS-2P		540	91	30
比较例 3	S	无	0	无		972	95	40
比较例 4	T	无	0	BIR-PC		540	93	15
比较例 5	U	无	0	BisPC-PCHP		750	94	40
比较例 6	V	无	0	DML-PC		650	93	35
比较例 7	W	3-氧基苯酚	23.3	无		450	93	75
比较例 8	X	3-羟基邻苯二甲酸酐	35	无		380	92	80
比较例 9	Y	马来酸酐	50	无		450	93	85
比较例 10	Z	3-氧基苯酚	23.3	无	三聚氯胺	600	94	45

### 工业上使用的前景

本发明可制得用碱性水溶液显影，解像力、感光度、残膜率优异的正型感光性树脂前驱体组合物，制得的组合物特别适用于显示器的绝缘层。